Über die katalytische Hydrierung mehrkerniger Arylhalogenide.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Hans Zink
aus Rezelsdorf (Oberfranken).

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Februar 1938.

Buchdruckerei Robert Windsheimer, Erlangen-Bruck.
1938

1939 №57

Dekan: Profeſſor Dr. J. Schwemmle
Referent: Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. M. Buſch

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Theoretiſcher Teil 5

Ergebnis 19

B. Experimenteller Teil 20

Katalytiſche Hydrierung von

1. 7-Bromchinolin 20
2. 9,10-Dibromanthracen 21
3. 2,7-Dibromfluoren 22
4. 4,4'-Dibromdibenzyl 25
5. 4,4'-Dibrombenzophenon 28
6. 2,4,6-Tribromanilin 34
7. 2,5-Dichloranilin 40
8. 1-Dimethylamino-3-chlorbutan 40

Theoretiſcher Teil.

M. Buſch und W. Schmidt[1]) ſtellten feſt, daß bei der katalytiſchen Abſpaltung des Halogens aus Halogenbenzolen mit Palladium und Hydrazinhydrat in alkoholiſcher Lauge[2]) nicht nur das Halogen durch Waſſerſtoff erſetzt und Benzol gebildet wird, ſondern daß auch Diphenyl entſteht. Die Kohlenſtoffverkettung bei der katalytiſchen Hydrierung von organiſchen Halogenverbindungen war nun in der Folgezeit der Gegenſtand einer eingehenden, von Buſch und Mitarbeitern durchgeführten Unterſuchung, die folgende Ergebniſſe zeitigte:

1. Von den unterſuchten Metallen (Pd, Pt, Os, Ru, Rh und Ni) beſitzt nur Palladium die Fähigkeit, bei der Hydrierung von Brombenzol eine Verkettung zu Diphenyl zu bewirken.
2. Das Diphenyl entſteht nicht über die Zwiſchenſtufe der freien Phenyle, da einerſeits mit Nickel zwar eine quantitative Bromabſpaltung, aber keine Verkettung durchgeführt werden kann, und andererſeits bei der Hydrierung mit Palladium die Diphenylausbeute von der Konzentration der Löſung an Brombenzol weitgehend unabhängig iſt.
3. Bei der quantitativen Abſpaltung des Broms aus Brombenzol durch Hydrierung mit Pd ſteigt die Diphenylausbeute mit der Reaktionstemperatur, bis dieſe ungefähr gleich der Siedetemperatur des Methylalkohols iſt.

4a. Die Diphenylausbeute iſt in hohem Maße abhängig von der Reaktionsflüſſigkeit und der Waſſerſtoffquelle.

4b. Die beſte Diphenylausbeute (etwa 75%) liefert die Hydrierung in 3%iger, mit 5—10% Waſſer verdünnter methylalkoholiſcher Kalilauge, die ſoviel Hydrazinhydrat enthält, daß ungefähr 1 Mol auf 3 Mol Brombenzol kommt, d. h. z. B. 1,2 g Hydrazinhydrat auf 10 g Brombenzol.

5. Bei der Hydrierung von Brombenzol entſteht auch p-Diphenylbenzol (p-Terphenyl) in einer Ausbeute von 1—5%

---

1) Ber. 62, 2612 (1929).

2) Buſch u. Stariß, Angew. Chem. 31, 232 (1918).

und p-Quaterphenyl in einer solchen von etwa 1/2 ‰ des anfallenden Diphenyls.

6. Auch die anderen organischen Bromverbindungen geben bei der Hydrierung mit etwa 1 Mol Hydrazinhydrat für eine 3 Mol Brombenzol bezüglich des Halogengehalts äquivalente Menge weit bessere Ausbeuten an Verkettungsprodukten wie mit einem großen Hydrazinüberschuß.

6b. Im Gegensatz zu dem des Brombenzols wird das Brom vieler anderer Verbindungen, die bei der Hydrierung im Autoklaven (140°, 10 atü) eine sehr gute Ausbeute an Verkettungsprodukten geben, bei Siedetemperatur nur sehr langsam abgespalten.

7. Chloride lassen sich unter den für die entsprechenden Brom- und Jodverbindungen bezüglich der Kohlenstoffverkettung günstigsten Bedingungen meist nur teilweise enthalogenisieren. Eine vollständige Ionisierung des Chlors ist nur unter Bedingungen der quantitativen Halogenbestimmung nach Busch[1]) möglich, wobei die Ausbeute an Verkettungsprodukten sehr schlecht ist.

8. Bei Substitutionsprodukten des Brombenzols hängt die Menge des gebildeten Diaryls von der Stellung des Halogens zum Substituenten ab. Während Verbindungen, die in para- und meta-Stellung zum Brom einen Substituenten tragen, vielfach ähnliche Diarylausbeuten geben wie das Brombenzol selbst, ist bei ortho-Stellung des Substituenten im allgemeinen keine oder eine geringe Diarylbildung zu verzeichnen; oft ist in diesem Falle unter den normalen Bedingungen auch die Bromabspaltung nicht vollständig.

9a. Aromatische Verbindungen mit mehr als 1 Bromatom können bei der Hydrierung auch Verkettungsprodukte liefern, deren Moleküle aus 3 und mehr Arylresten aufgebaut sind.

9b. Hier ist zur Erzielung einer möglichst weitgehenden Verkettung das Arbeiten im Autoklaven unerläßlich, weil dann die schwerlöslichen bromhaltigen Zwischenprodukte sich nicht so leicht durch Abscheiden aus der Lösung der Hydrierung vorzeitig entziehen können wie bei Siedetemperatur.

---

1) Angew. Chem. 38, 519 (1925).

Die wichtigsten Versuche, die zu diesen Ergebnissen führten, sind zusammengestellt in einer im Journ. f. pr. Chem. (N. F. 146, S. 1—55) erschienenen Veröffentlichung von Busch u. Weber, wo auch die Anschauung über den Hydrierungsvorgang, wie sie den mit Brombenzol als Substrat gewonnenen Erkenntnissen über die Abhängigkeit der Ausbeute an Verkettungsprodukten von Reaktionsflüssigkeit und Wasserstoffquelle am besten gerecht wird, ausführlich dargelegt ist.

Busch u. Weber nehmen an, daß der Hydrierungsvorgang durch eine Reaktion zwischen dem vom Katalysator adsorbierten und aktivierten Brombenzol und dem hypothetischen Palladiumwasserstoff PdH_2 eingeleitet wird:

I. $$\begin{matrix} H\cdot Pd\cdot H \\ \\ Br\ldots\ldots C_6H_5 \\ Kat. \end{matrix} \longrightarrow HBr + C_6H_5\cdot PdH$$

Die Neigung des Palladiums, in PdH_2 überzugehen, ist ja nach Wieland[1]), der auf diese Eigenschaft des Palladiums seine dehydrierende Wirkung gegenüber den Alkoholen zurückführt, sehr groß.

Das ebenfalls hypothetische Zwischenprodukt $C_6H_5\cdot PdH$ soll sehr labil sein und je nach der Konzentration der vom Katalysator aktivierten Wasserstoffmoleküle mehr zur Benzol- oder Diphenylbildung führen, wie es in den folgenden Gleichungen veranschaulicht ist:

II. $$\begin{matrix} H\cdot Pd\cdot C_6H_5 \\ \\ H\ldots\ldots H \\ Kat. \end{matrix} \longrightarrow PdH_2 + C_6H_6 \text{ oder}$$

III. $$\begin{matrix} H\cdot Pd\cdot C_6H_5 \\ \\ Br\ldots\ldots C_6H_5 \\ Kat. \end{matrix} \longrightarrow HBr + Pd\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

IV. $$\begin{matrix} Pd(C_6H_5)_2 \\ \\ H\ldots\ldots H \\ Kat. \end{matrix} \longrightarrow PdH_2 + C_6H_5\cdot C_6H_5$$

(Auch das in den Gl. III und IV auftretende Palladiumdiphenyl ist hypothetisch).

1) Ber. 45, 488 (1912).

Doch scheint die Abhängigkeit der Diphenylbildung von der Konzentration des Katalysators an aktivierten Wasserstoffmolekülen zunächst nicht mit der Tatsache vereinbar zu sein, daß bei der in 5%iger methylalkoholischer Kalilauge ohne irgendeine andere Wasserstoffquelle möglichen Hydrierung[1]) durch Zusatz von Hydrazinhydrat die Diphenylausbeute von 16—20% auf über 70% erhöht werden kann. Denn Hydrazinhydrat wird durch die katalytische Wirkung des Pd in 5%iger methylalkoholischer Lauge hauptsächlich in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt[2]), wodurch also die Konzentration an aktivierten Wasserstoffmolekülen gesteigert werden sollte.

Nach Busch u. Weber läßt sich aber dieser scheinbare Widerspruch damit erklären, daß der Hydrazinzusatz keine Vermehrung der aktivierten Wasserstoffmoleküle verursacht, sondern im Gegenteil eine Einschränkung derselben, die folgendermaßen zustande kommt:

Das Hydrazin bildet mit dem durch die Dehydrierung des Methylalkohols entstehenden Formaldehyd Formalazin $CH_2 = N—N = CH_2$, das eventuell bis zur Stufe des Methylamins reduziert werden kann. Das sind aber Reaktionen, die beide einer Vermehrung der aktivierten Wasserstoffmoleküle entgegenlaufen, indem die eine die weitere Dehydrierung des Formaldehyds zu Kohlensäure verhindert, die andere Wasserstoff verbraucht.

Mit dieser Anschauung steht in Einklang, daß die beste Diphenylausbeute mit einem bestimmten molaren Verhältnis von Hydrazinhydrat: Brombenzol erreicht wird, da natürlich durch Zusatz einer viel größeren Menge Hydrazin, als zum Abfangen des Formaldehyds nötig ist, die Bildung von aktiviertem Wasserstoff begünstigt wird.

Weitere Belege dafür, daß die Diphenylausbeute von der Konzentration des Katalysators an aktiviertem Wasserstoff abhängt, sind folgende Versuchsergebnisse:

1. Die Diphenylbildung bleibt aus, wenn gasförmiger Wasserstoff unter Druck eingeleitet wird.

---

1) Dies beruht darauf, daß der Alkohol, wie bereits erwähnt, vom Palladium dehydriert und so zur Wasserstoffquelle wird.

2) Busch u. Stariß, Angew. Chem. 38, 519 (1925).

2. Sie geht ſtark zurück,
   a) wenn beim Hydrieren im Autoklaven ſehr raſch angeheizt wird, wodurch die Dehydrierung des Methylalkohols und der Zerfall des Hydrazins beſchleunigt, alſo ebenfalls eine Erhöhung der Waſſerſtoffkonzentration verurſacht wird;
   b) wenn ſtatt des Methylalkohols als Reaktionsflüſſigkeit Äthylalkokol verwendet wird. Auch in dieſem Falle iſt der Grund darin zu ſuchen, daß ſich der Katalyſator in Äthylalkohol raſcher mit Waſſerſtoff belädt, weil Äthylalkohol energiſcher dehydriert wird wie Methylalkohol [1]).
3. Die Diphenylausbeute wird erhöht durch Verzögerung der Dehydrierungsgeſchwindigkeit infolge Verdünnens des Alkohols mit Waſſer, beim Methylalkohol durch Zuſatz von 5—10% Waſſer um etwa 5%, beim Äthylalkohol durch Zuſatz von 20—30% um etwa 25%.

Wenn man annimmt, daß die Hydrierung über palladiumhaltige Zwiſchenprodukte in der geſchilderten Weiſe verläuft, ſo läßt ſich auch leicht erklären, warum bei der katalytiſchen Hydrierung von Brombenzol neben Benzol und Diphenyl auch p-Terphenyl und -Quaterphenyl entſtehen können. Zu dieſem Zwecke braucht man ſich nur vorzuſtellen, daß das zum Brom in para-Stellung befindliche Waſſerſtoffatom nicht ſo feſt gebunden iſt wie die übrigen und daher bei der Adſorption des Brombenzols durch den Katalyſator noch mehr aufgelockert wird, ſodaß in geringem Maße auch folgende Reaktionen vor ſich gehen können:

IV. $\begin{matrix} H \cdot Pd \cdot C_6H_5 \\ H \ldots\ldots C_6H_4Br \\ \text{Kat.} \end{matrix} \longrightarrow PdH_2 + C_6H_5 \cdot C_6H_4Br$

V. $\begin{matrix} H \cdot Pd \cdot C_6H_5 \\ Br \ldots\ldots C_6H_4 \cdot C_6H_5 \\ \text{Kat.} \end{matrix} \longrightarrow HBr + C_6H_5 \cdot Pd \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$

VI. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot Pd \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5 \\ H \ldots\ldots H \\ \text{Kat.} \end{matrix} \longrightarrow PdH_2 + C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$

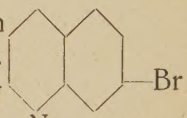
Analoge Gleichungen gelten für die Bildung des Quaterphenyls.

1) Wieland, Ber. 45, 488 (1912).

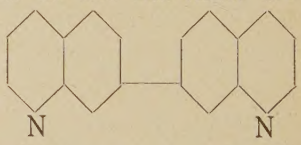
An Hand des von Buſch und Weber angenommenen Hydrierungsvorganges iſt ſchließlich auch leicht einzuſehen, warum Verbindungen mit aromatiſch gebundenem Chlor eine ſchlechte Verkettung geben: Wegen der größeren Haftfeſtigkeit des Chlors im Vergleich zu Brom und Jod wird dieſes vom Katalyſator nur langſam aufgelockert werden, ſo daß das zunächſt entſtehende Zwiſchenprodukt Aryl-PdH meiſt ſchon mit einem aktivierten Waſſerſtoffmolekül reagiert haben wird, bevor ein weiteres Molekül Arylchlorid aktiviert iſt.

Meine Aufgabe war es nun, an einigen weiteren Beiſpielen, vor allem mehrkernigen Dibromiden, den ſynthetiſchen Wert der Hydrierungsmethode mit Palladium und Hydrazinhydrat zu prüfen.

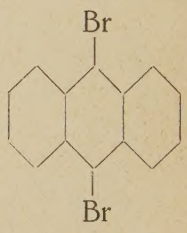
Zunächſt hydrierte ich nochmals 7-Bromchinolin



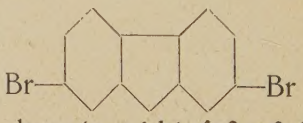
das ſchon von Darboven[1]) hydriert worden war. Er verwendete damals, als die nachteilige Wirkung eines großen Hydrazinüberſchuſſes bezüglich der Diarylbildung noch nicht bekannt war, für 1 g Bromchinolin 1 g Hydrazinhydrat und erhielt das bis dahin in der Lit. nicht erwähnte 7,7'-Dichinolyl (F 171°) in einer Ausbeute von nur 18,4%, während der von mir ebenfalls bei Siedetemperatur ausgeführte Verſuch, bei dem 0,12 g Hydrazinhydrat auf 1 g Bromchinolin kamen, eine Ausbeute von 57,5% ergab.



Die Hydrierung von 9,10-Dibromanthracen lieferte bei Siedetemperatur wie bei 140° im Rührautoklaven nur Anthracen. Eine Verkettung erfolgte wohl deswegen nicht, weil ſich die Br-Atome zwiſchen je 2 ortho-Subſtituenten befinden, die nach den bisherigen Erfahrungen die Diarylbildung verhindern oder erſchweren.

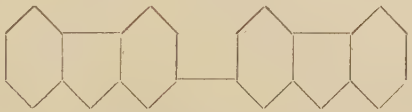


2,7-Dibromfluoren lieferte an die 70% Verkettungsprodukte (98%-ige Bromabſpaltung). Bis zu welcher Gliederzahl die Verkettung erfolgte, konnte nicht feſtgeſtellt



1) Diss. Erlangen 1930, S. 38.

werden. Da ſchon die durch zweimaliges Auskochen des Katalyſators mit reichlichen Mengen Nitrobenzol erhaltene, bei 355—375° unter ſchwacher Zerſetzung ſchmelzende Fraktion weder durch fraktioniertes Umkryſtalliſieren gereinigt noch wegen ihrer Schwerlöslichkeit ihr durchſchnittliches Mol.-Gew. beſtimmt werden konnte, wurde auf die Iſolierung des noch im Katalyſator enthaltenen Teiles (etwa 9%) verzichtet. Dagegen war bei den aus dem Benzol- und Xylolauszug iſolierten Fraktionen Reinigen durch Umkryſtalliſieren möglich. Dieſe Auszüge enthielten in der Hauptſache einen bei 310—312° ſchmelzenden Körper, deſſen Mol.-Gew.-Beſtimmung einen dem Difluorenyl zukommenden Wert lieferte. Es liegt alſo hier das bisher in der Lit. nicht angegebene 2,2'-Difluorenyl

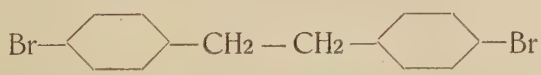


vor.

Die bei 355—375° ſchmelzende, gelbgefärbte Fraktion dürfte ſich hauptſächlich aus m-Terfluorenyl

zuſammenſetzen. Die Gelbfärbung iſt möglicherweiſe dadurch verurſacht, daß durch das Erhitzen mit Nitrobenzol eine teilweiſe Oxydation der Methylen- zu Carbonylgruppen erfolgt iſt, da ja auch das durch Oxydation des farbloſen Fluorens entſtehende Fluorenon gelb gefärbt iſt. Darauf ſcheint auch hinzudeuten, daß die in den kalten Nitrobenzolauszügen gelöſten Anteile noch dunkler (rotbraun) gefärbt ſind und bei niedrigerer Temperatur unter Zerſetzung zu ſchmelzen beginnen wie das Difluorenyl.

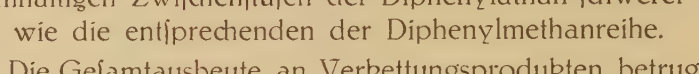
Wie beim Dibromfluoren erreichte ich auch bei der Hydrierung von 4,4'-Dibromdibenzyl unter den für die Verkettung



günſtigſten Bedingungen die quantitative Abſpaltung des Broms nicht ganz (97,6%), während 4,4'-Dibromdiphenylmethan, unter

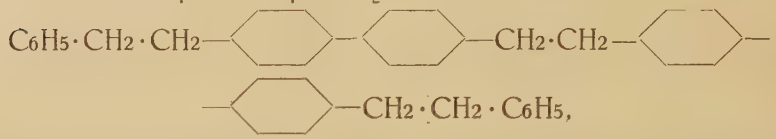
den gleichen Bedingungen hydriert, nur bromfreie Verkettungsprodukte lieferte[1]). Dieser Unterschied ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Verkettungsprodukte und damit auch die bromhaltigen Zwischenstufen der Diphenyläthan-schwerer löslich sind wie die entsprechenden der Diphenylmethanreihe.

Die Gesamtausbeute an Verkettungsprodukten betrug 74%. Von den in der Lit. bisher nicht erwähnten para-Polydiphenyläthanen konnte nur das in glänzenden Blättchen kryställisierende p-Bis-diphenyläthan (ber. M.-G. = 362, gef. M.-G. = 378)



mit scharfem Schmelzpunkt (151°) und bromfrei erhalten werden.

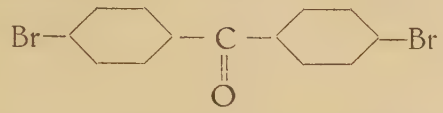
Schon das p-Ter-diphenyläthan



das nach dem Ergebnis einer Mol.-Gew.-Bestimmung (ber. M.-G. = 542, gef. M.-G. = 565) der Hauptbestandteil des nach mehrfachem Umkryställisieren bei 240—273° (Hauptmenge 250°) schmelzenden, ebenfalls in Blättchen kryställisierenden Produktes ist, ließ sich nicht völlig von bromhaltigen Verbindungen befreien und mit schärferem Schmelzpunkt fassen. Das Brom ließ sich auch durch nochmaliges Hydrieren des Produktes mit einem großen Überschuß an Hydrazin nicht entfernen, obwohl der Bromgehalt nur minimal sein konnte; denn die Bromabspaltung war fast quantitativ und die bromhaltigen Verkettungsprodukte sind, wie von vorneherein anzunehmen ist und sich auch durch die Beilsteinprobe zu erkennen gibt, mehr in den 2 noch höher, ab 305° und 365°, schmelzenden Produkten enthalten. Von denselben dürfte also — Mol.-Gew.-Best. ließen sich wegen der Schwerlöslichkeit nicht ausführen — das eine zum großen Teil aus p-Quaterdiphenyläthan $C_{56}H_{50}$, das andere aus p-Quinqui-diphenyläthan $C_{70}H_{62}$ bestehen. Ihr Verhalten beim Erhitzen, das auf uneinheitliche Zusammensetzung schließen läßt, wurde durch weiteres Umkryställisieren nicht geändert.

1) Journ. f. pr. Chem. N. F. 146, 44 (1936).

Bei der Hydrierung von 4,4'-Dibrombenzophenon



entſtanden nur ſtickſtoffreie Hydrierungsprodukte. Die in der erkalteten Hydrierungsflüſſigkeit gelöſte Fraktion enthielt auch Hydrole bzw. Aether derſelben. Der direkte Nachweis der Bildung derartiger Verbindungen ſtützt ſich allerdings nur auf die Iſolierung einer minimalen Menge einer bei 110° ſchmelzenden Subſtanz, die mit Dibenzhydryläther $(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$ (F 110°) identiſch ſein dürfte[1]). Doch iſt die Gegenwart von Reduktionsprodukten in der erwähnten Fraktion dadurch bewieſen, daß aus den beim Umkryſtalliſieren derſelben angefallenen öligen bzw. harzigen Anteilen durch die im praktiſchen Teil beſchriebene Reaktionsfolge (Überführung der Benzhydryläther in Eſſigeſter, Verſeifung und Oxydation mit Chromſäure) eine weitere beträchtliche Menge Ketone (Benzophenon, Dibenzphenon und ein über 300° ſchmelzendes Produkt, vermutlich Terbenzophenon) erhalten wurde. Daß bei der Hydrierung unter den gewählten Bedingungen die Reduktion bis zu Kohlenwaſſerſtoffen führt, iſt nach den bisherigen Erfahrungen nicht anzunehmen.

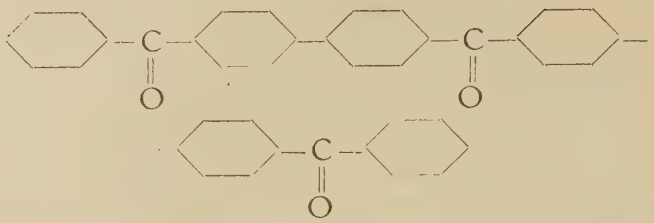
Der größte Teil der Reaktionsprodukte beſtand aus Ketonen. Benzophenon wurde als Phenylhydrazon in einer Menge von 16% der berechneten iſoliert. Die geſamte Rohausbeute an Poly-benzophenonen betrug 63%. Von dieſen iſt nur das Dibenzophenon (4,4'-Dibenzoyl-diphenyl, F 216°)[2]) bekannt. Abgeſehen davon, daß die höher ſchmelzenden Produkte ähnlich wie dieſes in farbloſen Blättchen kryſtalliſieren, geht ihr Ketoncharakter aus ihrer Kondenſationsfähigkeit mit Phenylhydrazin hervor. Leider ließ ſich ihre Molekülgröße wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht beſtimmen.

---

1) Beilſt., 4. Aufl. VI, 679. Dibenzhydryläther bildet ſich ſchon beim Kochen von Benzhydrol mit viel Waſſer am Rückflußkühler (Stobbe, Ber. 34, 1967 Anm.).

2) Beilſt., 4. Auflage VII, 840.

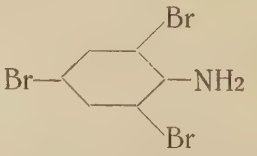
Das p-Terbenzophenon



liegt vermutlich in der bei 326—327,5° und das p-Quaterbenzophenon in nicht ganz reinem Zuſtand in der bei 387—394° ſchmelzenden Subſtanz vor. Es wurden aber noch über 400° ſchmelzende, ſehr ſchwerlösliche Produkte in geringer Menge erhalten; eine Miſchung derſelben mit der bei 387—394° ſchmelzenden Subſtanz gab eine Schmelzpunktserniedrigung, ſo daß Quaterbenzophenon nicht das höchſtmolekulare Verkettungsprodukt ſein dürfte.

Auf die hydrolyſierende Wirkung des Alkalis iſt die Bildung einer minimalen Menge eines Carbonſäuregemiſches, das nicht weiter unterſucht wurde, zurückzuführen. Es ſcheinen ſich alſo bei der Hydrierung des Dibrombenzophenons in methylalkoholiſcher Kalilauge bei 140° an den Reaktionsprodukten in geringem Maße ähnliche Reaktionen abzuſpielen wie bei der Kaliſchmelze, die im Falle des Benzophenons zu Benzoeſäure, Benzol und Triphenylcarbinol führt[1]).

Im Hinblick auf die vergleichenden Verſuche Hahns[2]), der bei der Hydrierung von p-Bromanilin bei vollſtändiger Bromabſpaltung 60% Benzidin, dagegen aus o-Bromanilin bei 70%-iger Bromabſpaltung nur 20% 0,0'-Diphenyl (berechnet auf 100%ige Bromabſpaltung) erhielt, waren als Hydrierungsprodukte des 2,4,6-Tribromanilins



Benzidin als Hauptprodukt, Poly-aminophenyle aber mit mehr

1) Beilſt., 4. Auflage VII, 413.
2) Diss. Erlangen 1935, S. 12.

als 2 Gliedern, deren Bildung ja nur über die Verkettung an mindeſtens einem zur Aminogruppe o-ſtändigen C-Atom möglich iſt, nur in geringer Menge zu erwarten.

Wie aber ſchon der quantitative Verlauf der Halogenabſpaltung zeigte, ſind die zur Aminogruppe o-ſtändigen Br-Atome des Tribromanilins viel reaktionsfähiger wie das des o-Bromanilins. Bei der Unterſuchung der Reaktionsprodukte ſtellte ſich nun heraus, daß nur ſehr wenig Benzidin (iſoliert wurde 1% der möglichen Ausbeute), dagegen andere, amorphe Verkettungsprodukte in einer Menge von rund 65% der möglichen Ausbeute entſtanden waren; im Gegenſatz zu Benzidin bilden ſie keine in Waſſer ſchwer löslichen Sulfate.

Einen Überblick über die erhaltenen amorphen Fraktionen — einheitliche, kryſtalline Subſtanzen ließen ſich nicht iſolieren — gibt die folgende Tabelle.

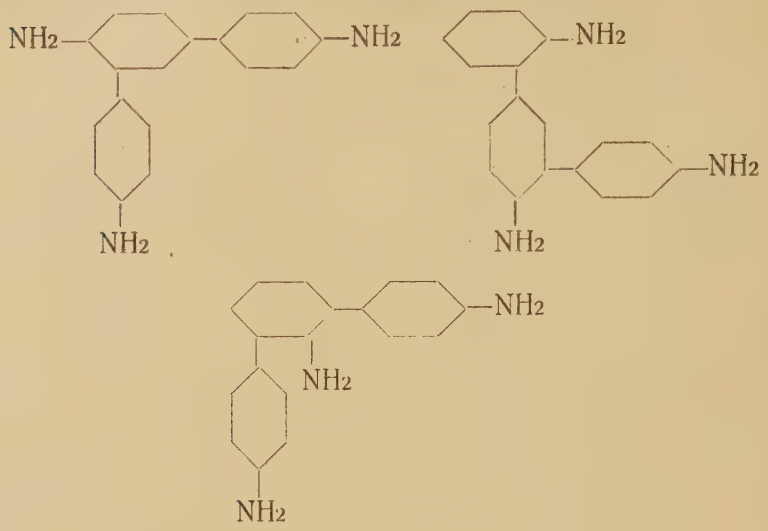
Erweichen	70°	100°	120°	170°	210°	260°	285°	305°
gef. M.-G.	296	332	357	313	—	—	—	—
Ausbeute in % der Theorie	12,8	6,3	11,6	11,3	1,2	7,7	5,7	3,3

Ber. M.-G. für Ter-aminophenyl $C_{18}H_{17}N_3 = 275$

Ber. M.-G. für Quater- „ $C_{24}H_{22}N_4 = 366$.

Wegen ihrer Schwerlöslichkeit bzw. Nichteignung des Pyridins als Löſungsmittel, da mit demſelben kein konſtanter Siedepunkt zu erreichen war, konnte das durchſchnittliche Mol.-Gew. der bei höheren Temperaturen erweichenden Fraktionen nicht beſtimmt werden. Daß die für die übrigen Fraktionen gefundenen Mol.-Gew. nicht in der Reihenfolge der Erweichungspunkte anſteigen und ſehr nahe beieinander liegen, läßt ſich damit erklären, daß bei der Hydrierung von 2,4, 6-Tribromani-

lin theoretiſch ſchon 7 iſomere Ter-aminophenyle entſtehen können, wovon nur einige herausgegriffen ſeien:



In der Literatur iſt bisher keines derſelben angegeben.

Während die Ter-aminophenyle 15,3% N enthalten, wurde für die bei 70° bzw. 170° erweichenden Fraktionen ein N-Gehalt von 15,06 bzw. 14,90% gefunden, und man darf wohl annehmen, daß auch die beiden bei 100° bzw. 120° erweichenden ein ganz ähnliches Reſultat ergeben würden. Demnach ſcheinen nahezu reine Poly-aminophenyle vorzuliegen.

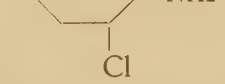
Bei den Fraktionen, deren Mol.-Gew. nicht beſtimmt werden konnte, bleibt der gefundene N-Gehalt hinter dem für Poly-aminophenyle berechneten erheblich zurück. So ergaben ſich für die bei 210 bzw. 260° erweichenden Produkte 14,06 bzw. 12,33% N, und aus den vollſtändigen Analyſendaten des erſteren geht hervor, daß es etwa 4% O enthält. Auch bei den übrigen Fraktionen dürfte der für Poly-aminophenyle zu niedrige N-Gehalt darauf beruhen, daß ſie ſauerſtoffhaltig ſind. Da unter den gewählten Verſuchsbedingungen eine hydrolytiſche Abſpaltung von Aminogruppen ſehr unwahrſcheinlich iſt, wird wohl ein mehr oder weniger geringer Teil des Broms durch Hydroxyl- oder Methoxylgruppen erſetzt worden ſein. Allerdings iſt ein

derartiger Verlauf der Abſpaltung aromatiſch gebundenen Halogens bei der Hydrierung nach der angewandten Methode bisher nicht beobachtet worden.

Eine ſehr bemerkenswerte Eigenſchaft der außer Benzidin erhaltenen Verkettungsprodukte iſt die Rotfärbung, die ihre Löſungen in verdünnter Mineralſäure mit ſalpetriger Säure geben. Dieſe Farbreaktion dürfte von einer Kupplung herrühren, die zwiſchen teilweiſe oder ganz diazotierten mit unveränderten oder teilweiſe diazotierten Poly-aminophenyl-molekülen vor ſich geht, einer ähnlichen Reaktion alſo, wie ſie der Entſtehung des Bismarckbrauns bei der Einwirkung von ſalpetriger Säure auf m-Phenylendiamin in mineralſaurer Löſung zugrunde liegt.

Die diazotierten Salzlöſungen geben mit alkaliſcher β-Naphthollöſung rotbraune Niederſchläge. Die Baſen ſind in ihren mineralſauren Löſungen leicht oxydierbar; in feuchtem Zuſtande ſind ſie auch gegen Luftſauerſtoff nicht ganz unempfindlich, da ſie ſich oberflächlich graubraun bis -blau färben.

Bei der Hydrierung von 2,5-Dichloranilin



zeigte ſich wieder die von Buſch und Mitarbeitern an vielen Beiſpielen beobachtete ſchwere Abſpaltbarkeit des aromatiſch gebundenen Chlors. Ich erreichte bei Verwendung von 2 g Hydrazinhydrat für 10 g Subſtanz bei 140° nur eine 9,4%ige Chlorabſpaltung. Der größte Teil des Ausgangsmaterials war nicht in Reaktion getreten.

Schließlich hydrierte ich noch 1-Dimethylamino-3-chlorbutan

$$(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{Cl}{\dot{C}}H \cdot CH_3$$

Mannich u. Margotte, die dieſe Verbindung darſtellten und die Reaktionsfähigkeit des γ-ſtändigen Chlors unterſuchten[1]), fanden, daß dasſelbe gegenüber alkoholiſcher Kalilauge auf-

1) Ber. 68, 273 (1935). Herr Prof. Mannich hatte die Güte, einige Gramm des Aminochlorbutans für die Hydrierung zur Verfügung zu ſtellen, wofür auch an dieſer Stelle verbindlichſt gedankt ſei.

fallend reaktionsträg iſt, während es andererſeits mit NH_3 und Aminen leicht in Reaktion tritt.

Für die Kohlenſtoffverkettung durch katalytiſche Hydrierung mit Pd und Hydrazin ſchien dieſe Widerſtandsfähigkeit des Cl-Atoms gegen die Einwirkung alkoholiſcher Lauge ſehr günſtig zu ſein, da die Halogenide der aliphatiſchen Reihe gerade deswegen vielfach eine ſchlechte Dialkylausbeute geben, weil ſie infolge ihres locker gebundenen Halogens durch die methylalkoholiſche Lauge leicht verſeift werden [1]). Es zeigte ſich aber, daß das Chlor des 1-Dimethylamino-3-chlorbutans ſo feſt ſitzt, daß unter den Bedingungen der quantitativen Halogenbeſtimmung nach Buſch [2]), die ſelbſt bei aromatiſchen Chlorderivaten zur vollſtändigen Ioniſierung des Halogens führen, nach 2½ ſtündiger Reaktionsdauer nur 59 % abgeſpalten waren.

Bei der Hydrierung von 0,51 g des ſalzſauren Amins mit 0,8 g Hydrazinhydrat in 5 %iger Kalilauge bei 140° (Reaktionsdauer 3 Stdn.) wurde eine 94 %ige Chlorabſpaltung erreicht. 1-Dimethylaminobutan und Bis-1,6-dimethylamino-3,4-dimethylhexan

$$(CH_3)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{CH_3}{\underset{\cdot}{CH}} - \overset{CH_3}{\underset{\cdot}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N\,(CH_3)_2,$$

die bei einer katalytiſchen Abſpaltung des Chlors hätten entſtehen müſſen, konnten aus dem in geringer Menge erhaltenen öligen Reaktionsprodukt nicht iſoliert werden. Dieſes gibt mit Pikrinſäure kein kryſtalliſiertes Salz, während das Pikrat des 1-Dimethylaminobutans aus Alkohol, in dem es in der Kälte ziemlich ſchwer löslich iſt, in rotgelben, bei 98° ſchmelzenden Blättchen kryſtalliſiert [3]). Die ätheriſche Löſung des Öles gibt mit alkoholiſcher Salzſäure wie mit Methyljodid nur eine ſchwache Trübung. Ein in feinen Nadeln kryſtalliſierendes Salz (F 77—80°) bekommt man mit ätheriſcher Oxalſäurelöſung; da es in einem Überſchuß derſelben löslich iſt, wird wohl ein neutrales Salz vorliegen. Aber ſelbſt wenn es ein ſaures Oxalat wäre, kann es ſich nicht um das des Dimethylaminobutans oder des Bis-dimethylamino-

1) Vgl. Buſch u. Weber, Journ. f. pr. Chem. N. F. Bd. 146, 11.
2) Angew. Chemie 38, 519 (1925).
3) Braun, Ann. 382, 17.

dimethylhexans handeln, weil der N-Gehalt derſelben (ber. 7,33 bzw. 7,37 %) den gefundenen (6,14 %) beträchtlich überſteigt. Weil die Menge des Reaktionsproduktes ſehr gering war und kein weiteres Ausgangsmaterial zur Verfügung ſtand, mußte auf eine eingehendere Unterſuchung im Rahmen dieſer Arbeit verzichtet werden.

Ergebnis.

Im Einklang mit den von Buſch und Mitarbeitern gefundenen, in der Einleitung angeführten Geſetzmäßigkeiten erhielt ich bei der katalytiſchen Hydrierung mit Palladium in 5 %iger methylalkoholiſcher Kalilauge in Gegenwart von wenig Hydrazinhydrat [1]);

a) bei 2,7-Dibromfluoren, 4,4′-Dibromdibenzyl und 4,4′-Dibrombenzophenon, Verbindungen alſo, deren Br-Atome ſich nicht in o-Stellung zu den Subſtituenten befinden, Verkettungsprodukte in ähnlicher Ausbeute, wie die an Diphenyl bei der Hydrierung von Brombenzol beträgt;

b) bei 9,10-Dibromanthracen, deſſen Br-Atome zwiſchen je 2 o-Subſtituenten ſtehen, keine Verkettungprodukte;

c) bei 2,5-Dichloranilin nur eine teilweiſe Cl-Abſpaltung;

d) bei 7-Bromchinolin bei Siedetemperatur ungefähr die dreifache Ausbeute an 7,7′-Dichinolyl, wie Darboven [2]) mit einem großen Hydrazinüberſchuß erreichte;

e) bei 2,4,6-Tribromanilin und 4,4′-Dibromdibenzyl eine quantitative bzw. nahezu quantitative Br-Abſpaltung gegenüber einer nur teilweiſen bei Siedetemperatur.

Entſprechend den verſchiedenen Verkettungsmöglichkeiten bei Trihalogenderivaten lieferte die Hydrierung von 2,4,6-Tribromanilin eine große Zahl von Verkettungsprodukten.

---

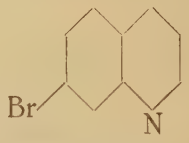
1) bei 140° (im Autoklaven), wenn nicht anders angegeben.

2) Diſſ. Erlangen 1930, S. 38.

Experimenteller Teil.

Alle Verſuche wurden mit 0,5 %igem Palladium-Katalyſator[1]) auf Calciumkarbonat als Träger und 5%iger methylalkoholiſcher Kalilauge ausgeführt. Für das Arbeiten unter Druck wurde ein Rührautoklav verwendet. Die Halogenabſpaltung wurde durch Titrieren mit 1/10- n. Silbernitrat- und Ammoniumrhodanidlöſung mit Eiſenalaun als Indikator beſtimmt.

Hydrierung von m-Bromchinolin.



3,00 g Subſtanz
0,36 g Hydrazinhydrat
1,5 g Katalyſator — 1½ Stunden bei Siedetemperatur.
30 ccm Kalilauge — Bromabſpaltung quantitativ.

Nach dem Abfiltrieren des Reaktionsgemiſches und gründlichem Auskochen des Rückſtandes mit Methanol wurde das mit den alkoholiſchen Auszügen vereinigte Filtrat unter Benutzung einer Widmer-Spirale ſtark eingeengt, mit dem zum Herauslöſen des Kaliumbromids aus dem Katalyſator verwendeten Waſſer verſetzt uud durch das Gemiſch nach dem Beſtimmen der Bromabſpaltung Waſſerdampf geblaſen. Das Gewicht des im Kolben zurückgebliebenen Verkettungsproduktes betrug 1,07 g, d. s. 57,5% der möglichen Ausbeute; der Schmelzpunkt desſelben ſtieg beim Umkryſtalliſieren aus Benzol von 168—170° auf 171° und war dann konſtant. Das hier vorliegende 7,7′-Dichinolyl, das Darboven[2]) zum erſten Male bei der Hydrierung von m-Bromchinolin gewann und durch eine Mol.-Gew.- und Stickſtoffbeſtimmung identifizierte, iſt ſehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, ziemlich ſchwer in Äther und ſchwer in Benzol, aus dem es in flachen, zu Druſen vereinigten Nädelchen kryſtalliſiert. Da Darboven nur das gefundene Mol.-Gew. ohne die einzelnen

1) Vorſchrift zur Bereitung des Katalyſators: Journal f. pr. Chem. N. F. Bd. 146, 15 (1936).

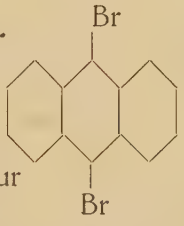
2) Diſſ. Erlangen 1930, S. 38.

Daten angibt, wurde nochmal eine Mol.-Gew.-Beſtimmung ausgeführt:

0,0090 g Subſt. in 0,1043 g Borneol (K = 35,6): △ = 11,6°.
$C_{18}H_{12}N_2$ Ber.: M = 256 Gef.: M = 265.

Das dem Waſſerdampfdeſtillat durch Ausäthern entzogene Öl wurde mit konz. Salzſäure verſetzt, die Löſung auf dem Waſſerbad eingedampft und der flüſſige Rückſtand im Exſikkator über Schwefelſäure und Ätzkali getrocknet, wobei er kryſtalliniſch erſtarrte: F 91—92°, alſo nicht ganz reines kryſtallwaſſerhaltiges Chinolinhydrochlorid $(C_7H_9N \cdot HCl)_2 + H_2O$), das bei 94° ſchmilzt [1]). Der erhaltenen Menge von 0,92 g entſprechen 0,68 g Chinolin = 36,8% der möglichen Ausbeute.

Hydrierung von 9,10-Dibromanthracen.



1) 5,00 g Subſtanz
0,6 g Hydrazinhydrat
5 g Katalyſator
120 ccm Kalilauge 2 Stunden bei Siedetemperatur
10 ccm Waſſer Bromabſpaltung quantitativ.

Nach dem Abfiltrieren wurde der Katalyſator mit wenig Methanol, dann mit heißem Waſſer ausgewaſchen. Der beim Vereinigen der alkoholiſchen Löſung mit dem Waſchwaſſer ausgefällte Niederſchlag wurde aus Benzol umkryſtalliſiert; F 214° = Anthracen [2]). Der Katalyſator wurde erſchöpfend mit Benzol ausgekocht, wobei nur Anthracen erhalten wurde. Die Ausbeute an Anthracen F 214° betrug 2,5 g = 95%.

2) 5,00 g Subſtanz
0,21 g Hydrazinhydrat 2 Stunden bei 140° u. 10 atü.
5 g Katalyſator Bromabſpaltung quantitativ.
110 ccm Kalilauge
10 ccm Waſſer

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemiſches erfolgte wie beim vorigen Verſuch. Auch hier konnte als Hydrierungsprodukt nur Anthracen, und zwar in der gleichen Ausbeute (95%) iſoliert werden.

1) Eckſtein, Ber. 39, 2136 (1906).
2) F 217° (korr.) (Graebe, Ann. 247, 264 Anm.).

Hydrierung von 2,7-Dibromfluoren.

[1])

4,93 g Subſtanz
1,20 g Hydrazinhydrat
10 g Katalyſator
300 ccm Kalilauge

2½ Stunden bei 140° u. 10 stü. Bromabſpaltung 98 %.

Das Reaktionsgemiſch wurde heiß abfiltriert, das Filtrat (+ Waſchmethanol) unter Benutzung einer Widmer-Spirale ſtark eingeengt und der Rückſtand mit viel Waſſer verſetzt. Das Filtrat von dem dabei ausgefällten flockigen Produkt (I) war völlig klar und gab auf weiteren Waſſerzuſatz keine Trübung.
Der Katalyſator wurde folgendermaßen ausgekocht.

100 ccm Benzol, 5 Min.;
100 ccm Xylol, 5 Min.;
60 ccm Nitrobenzol, einige Min.;
200 ccm Nitrobenzol, ½ Stunde.

Verarbeitung der einzelnen Fraktionen.

Fraktion I (0,97 g), die bei 90° zu ſintern begann und bei 108—111° in eine trübe Schmelze überging, wurde mit 25 ccm Alkohol erwärmt, wobei eine geringe Menge nicht gelöſt wurde, die erhaltete Löſung von den ausgeſchiedenen Flocken (ſehr wenig) abfiltriert und ſtark eingeengt. Beim Erkalten kryſtalliſierte ein farbloſes Produkt aus: Sintern 105°, F 113—114°, Schmelze ſchwach getrübt, mit reinem Fluoren (F 114°) keine Depreſſion; alſo lag hier Fluoren vor (0,72 g). Die Mutterlauge wurde mit Waſſerdampf deſtilliert, wobei faſt alles überging; aus der trüben wäßrigen Suspenſion im Deſtillationskolben konnten durch Ausſchütteln mit Chloroform nur Spuren iſoliert werden. Der mit Waſſerdampf flüchtige Teil ſchmolz bei 104—108°, nach dem Umkryſtalliſieren aus verdünntem Alkohol bei 108—111° (60 mg): in der Hauptſache Fluoren.

Die beim Erkalten des Benzolauszuges ausgeſchiedene ſchwach gelbliche, kryſtalliniſche, bromfreie Fraktion (II: Sintern 280°, F 306—311°; 0,34 g) wurde aus 40 ccm Xylol (: F 309—312°), dann aus 80 ccm Benzol (: F 310—312°) und ſchließlich aus 15 ccm o-Dichlorbenzol umkryſtalliſiert. Beim Einſetzen der Kry-

1) Darſt. nach Werner u. Egger, Ber. 37, 3029 (1904).

ſtalliſation in der o-Dichlorbenzollöſung war zu erkennen, daß die Subſtanz in kleinen Nadeln herauskam, von denen ſich immer mehrere zuſammen kreuzten und dann noch kleinere anſetzten. Schwach gelblich, Erweichen 300°, F 310—312°. Der Schmelzpunkt wurde alſo durch das Umkryſtalliſieren aus o-Dichlorbenzol nicht mehr geändert. In der Siedehitze ſehr leicht löslich in Nitrobenzol, etwas ſchwerer in o-Dichlorbenzol, ziemlich ſchwer in Xylol, ſchwer in Benzol und Chloroform, ſehr ſchwer in Alkohol, Äther und Petroläther.

Eine Mol.-Gew.-Beſtimmung ergab den Wert für das Difluorenyl:

0,482 mg Subſtanz in 8,7 mg Borneol: $\triangle = 5{,}8^0$

$C_{26}H_{18}$ Ber.: M = 330 Gef.: M = 341.

(Anm.: Die Subſtanz löſte ſich in der verwendeten (= 18-fachen) Menge Borneol nur ſehr langſam.)

Aus dieſer Verbindung (F 310—312°) beſtanden z. gr. bzw. größt. Teil noch folgende Fraktionen:

1. das in der benzoliſchen Mutterlauge von II in einer Menge von 0,11 g enthaltene Produkt, das nach dem Extrahieren mit einigen ccm kaltem Benzol bei 297—305° ſchmolz;
2. das vom Xylolauszug des Katalyſators beim Erkalten ausgeſchiedene Produkt (Erweichen 290°, F 303—309°, 0,36 g);
3. das in der Mutterlauge von letzterem enthaltene Produkt (F 250—280°; 0,1 g), das nach dem Extrahieren mit einigen ccm kaltem Benzol bei 303—309° in eine nicht ganz klare Schmelze überging.

Sie wurden zuſammen aus der beim Umkryſtalliſieren von II aus Xylol erhaltenen Mutterlauge umkryſtalliſiert: Erw. 295°, F 306—311° (0,43 g). Aus den beim Umkryſtalliſieren der Fraktionen des Benzol- und Xylolauszuges des Katalyſators angefallenen Reſtmutterlaugen wurden noch 30 mg dieſes Produktes gewonnen. Aus dem Reſt konnten trotz vieler Kryſtalliſationsverſuche mit verſchiedenen Löſungsmitteln nur amorphe, z. T. verharzte und gelb — bis braungefärbte Produkte erhalten werden, deren äußerſt unſcharfe Schmelzpunkte im Temperaturbereich von ungefähr 170-270° lagen.

Aus dem erſten Nitrobenzolauszug (60 ccm, einige Min.) ſchieden ſich beim Erkalten 40 mg, aus dem zweiten (200 ccm,

½ Stunde) 0,27 g eines gelbgefärbten, bromhaltigen, mikrokryſtallinen Produktes (III) aus, das bei 340° erweichte und bei 355—375° unter ſchwacher Blaſenentwicklung in eine rotbraune, trübe, zähe Schmelze überging. Es wurde aus 90 ccm Nitrobenzol umkryſtalliſiert, in dem die Löſung einige Zeit in kochendes Waſſer geſtellt und das Ausgeſchiedene mit dem Heiztrichter abfiltriert wurde. Dieſes wurde nochmal in derſelben Weiſe aus 70 ccm Nitrobenzol und dann ebenſo aus 130 ccm o-Dichlorbenzol umkryſtalliſiert. Trotzdem war der Schmelzpunkt der am ſchwerſten löslichen Fraktion gegenüber dem des Rohproduktes nur um etwa 5° geſtiegen und auch nicht ſchärfer geworden; ebenſowenig war eine der erhaltenen Fraktionen völlig bromfrei. Eine nennenswerte qualitative Trennung des ſicher nicht einheitlichen Produktes III war alſo durch das mehrfache Umkryſtalliſieren nicht erzielt worden, weshalb von weiteren Verſuchen abgeſehen wurde.

III iſt in Xylol und niedriger ſiedenden Löſungsmitteln ſehr ſchwer löslich. Die Gelbfärbung dürfte von einer Oxydation durch das Nitrobenzol herrühren. Eine Mol.-Gew.-Beſtimmung konnte wegen der Schwerlöslichkeit nicht ausgeführt werden.

Die in geringer Menge (je 30 mg) in den erhalteten Nitrobenzolauszügen des Katalyſators gelöſten bromhaltigen Produkte waren braun bis braunrot gefärbt und begannen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (240 bzw. 270°) unter Zerſetzung zu ſchmelzen. Sie wurden durch Auskochen mit Alkohol, Benzol und Xylol in einige Fraktionen zerlegt, die aber alle braun gefärbt und amorph waren und beim Erhitzen unter Blaſenentwicklung in dunkle, trübe Schmelzen übergingen.

Der Katalyſatorrückſtand wog nach dem Herauslöſen des Calciumkarbonates noch 0,25 g (10 mg Pd). Doch wurde auf eine weitere Extraktion verzichtet, da die darin enthaltenen Verkettungsprodukte ſo ſchwer löslich waren, daß ſie kaum zu iſolieren waren. Auch erſchien bei der geringen Menge Reindarſtellung und nähere Unterſuchung ausſichtslos.

Ergebnis: Neben 31% Fluoren wurden bei der Hydrierung von 2,7-Dibromfluoren geringe Mengen amorpher und folgende kryſtalliniſche Verkettungsprodukte erhalten:

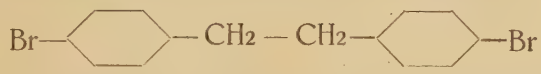
1. F 310—312°: nach der Mol.-Gew.-Beſtimmung 2,2'-Di-

fluorenyl (in der Lit. nicht angegeben); Ausbeute an F 306—311°: 30%.

2. F 355—375° (unter teilweiser Zers.), gelb (vermutlich infolge Oxydation durch Erhitzen mit Nitrobenzol), bromhaltig, konnte durch Umkrystallisieren nicht wesentlich reiner erhalten werden; Ausbeute: 12%.

An die 9% sehr schwer löslicher Verkettungsprodukte waren noch im Katalysator enthalten.

Hydrierung von 4,4'-Dibromdibenzyl.



Bei der Darstellung nach Stelling und Fittig[1]) durch Einwirkenlassen von Brom auf Dibenzyl in Wasser wurde diese Verbindung nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten. Eine bessere, 34%ige Ausbeute wurde folgendermaßen erzielt:

Zu einer Lösung von 40 g Dibenzyl und 2 g Jod in Tetrachlorkohlenstoff wurde langsam die äquivalente Menge Brom (70,2 g) tropfen lassen, wobei die Temperatur der Lösung bei annähernd 0° gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch blieb solange bei 0° stehen, bis die HBr-Entwicklung aufgehört hatte. Dann wurde die Lösung durch Ausschütteln mit verdünnter Natron- und Bisulfitlauge vom Jod und Bromwasserstoff befreit und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid stark eingeengt. Das auskrystallisierte Produkt wurde einige Male aus einer Benzol-Alkohol-Mischung umkrystallisiert, wobei das Dibromdibenzyl in langen, derben Nadeln erhalten wurde. F 216°.

5,00 g Substanz
0,59 g Hydrazinhydrat
5 g Katalysator
100 ccm Kalilauge
2 ccm Wasser.

2¾ Stunden bei 140° und 10 atü.
Bromabspaltung: 97,5%.

Das Reaktionsgemisch wurde heiß abgesaugt. F der aus dem Filtrat auskrystallisierten Fraktion (I): 138—143°. Die Mutterlauge hiervon wurde nach dem Einengen unter Verwendung einer Widmer-Spirale einer Wasserdampfdestillation unterworfen,

1) Ann. 137, 267.

wobei das zurückgebildete Dibenzyl überging (F 52°; 0,47 g). Der nicht flüchtige Anteil gehörte zu I.

Der Katalysator wurde folgendermaßen ausgekocht:

mit 3 × 50 ccm Benzol,
mit 2 × 50 ccm Xylol,
mit 3 × 50 ccm Nitrobenzol.

F des aus den Benzolauszügen nach starkem Einengen auskrystallisierten Produktes (II): 190—270°.

F des in der Mutterlauge enthaltenen Anteiles: 139—145°; wurde vereinigt mit Fraktion I (0,69 g).

Diese wurde mehrere Male aus einem Benzol-Alkohol-Gemisch umkrystallisiert: F 151°. Wie eine Mol.-Gew.-Bestimmung ergab, ist dieser Körper das in der Literatur bisher nicht erwähnte p,p'-Di-phenyläthyl-diphenyl:

4,65 mg Subst. in 45,2 mg Broneol (K = 35,6): △ = 9,7°.

$C_{28}H_{26}$ Ber.: M = 362 Gef.: M = 378.

Die Verbindung krystallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen. Sehr leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform, ziemlich leicht löslich in diesen Lösungsmitteln in der Kälte, schwer in heißem Alkohol. Ausbeute (einschl. der beim Umkrystallisieren von Fraktion F 190—270° erhaltenen geringen Menge): 0,46 g.

Fraktion II (F 190—270°; 0,56 g), mit der die in den erkalteten Xylolauszügen gelöste Menge (F 220—280°; 40 mg) und die beim Umkrystallisieren von Fraktion I angefallenen über 190° schmelzenden Rückstände vereinigt worden waren, wurde aus verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Dioxan, Pyridin und o-Dichlorbenzol) umkrystallisiert, ohne einen halbwegs scharfen Schmelzpunkt zu bekommen und die Substanz völlig bromfrei zu erhalten. Das Brom konnte auch nicht entfernt werden durch nochmaliges Hydrieren unter folgenden Bedingungen: 0,2 g Subst., 2 g Hydrazinhydrat, 10 g Katalysator, 200 ccm 5%ige methylalkoholische Kalilauge; 2 Stunden bei 140° und 10 atü. Das mehrfach umkrystallisierte Produkt erweicht bei 230°, beginnt zu schmelzen bei 240°, die Hauptmenge schmilzt gegen 250°, und klar wird die Schmelze erst bei 273°.

Mol.-Gew.-Bestimmung:

5,6 mg Subst. in 63,3 mg Borneol: △ = 5,6°.

$C_{42}H_{38}$ Ber.: M = 542 Gef.: M = 565.

Somit liegt hier das p-Ter-dibenzyl vor, dem noch ganz geringe Mengen bromhaltiger Hydrierungsprodukte beigemengt erscheinen. Da die Br-Abspaltung fast quantitativ war, kann der Br-Gehalt nur minimal sein. In der Siedehitze relativ löslich in Benzol, etwas leichter in Pyridin, schwer löslich in beiden Lösungsmitteln in der Kälte. Das Produkt kryställisiert ähnlich wie das p,p'-Di-phenyläthyl-diphenyl in perlmutterglänzenden Blättchen; seine Lösungen zeigen schwache, blaue Fluoreszenz. Ausbeute 0,45 g.

Der von den Xylolauszügen beim Erkalten ausgeschiedene Anteil (F 270—340°; 40 mg) und die in den Nitrobenzolauszügen — in der Hauptsache in den 2 ersten — enthaltenen Verkettungsprodukte (F 280—360°; 0,67 g) wurden zusammen mit der aus Fraktion II erhaltenen über 270° schmelzenden geringen Menge in 50 ccm heißem o-Dichlorbenzol gelöst und in 2 Fraktion auskryställisieren lassen (der beim Abkühlen der Lösung bis 100° ausgeschiedene Anteil mit dem Heiztrichter abfiltriert). Nachdem diese noch ein paar Mal aus o-Dichlorbenzol umkryställisiert waren, gingen sie aus weiteren Reinigungsversuchen, die im Auskochen mit Xylol und Pyridin und Umkryställisieren aus o-Dichlorbenzol und Nitrobenzol bestanden, fast unverändert hervor, obwohl ihr Verhalten beim Erhitzen zeigte, daß sie noch uneinheitlich waren.

Die leichter lösliche Fraktion erweicht gegen 270° und beginnt zu schmelzen gegen 305°; in der sich braungelb färbenden Schmelzmasse bilden sich allmählich einige größere Gasblasen; Herabfließen der rotbraunen, trüben Schmelze gegen 350°. Beim Einbringen bei 360° geht die Substanz in eine trübe Schmelze über, in der sich einige Gasblasen bilden; die Schmelze klärt sich bei raschem Weitererhitzen gegen 380°. Das bromhaltige Produkt scheidet sich aus mäßig konzentrierten Lösungen teils in glänzenden Blättchen, teils in feinverteilter Form aus. Bei 100° ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol, etwas schwerer in o-Dichlorbenzol; in der Siedehitze sehr schwer löslich in Xylol und den niedriger siedenden Lösungsmitteln sowie in geschmolzenem Campher und Borneol, weshalb keine Mol.-Gew.-Bestimmung ausgeführt werden konnte. Es dürfte in der Hauptsache aus p-Quaterdibenzyl bestehen. Ausbeute 0,34 g.

Die andere, in o-Dichlorbenzol und Nitrobenzol bei 100°

mit entsprechender Abstufung schwer lösliche Fraktion (ebenfalls bromhaltig) erweicht gegen 340° und schmilzt unter langsamer Zersetzung ab 365°; bei 400° noch nicht alles geschmolzen. Beim Einbringen bei 405° schmilzt die Hauptmenge, bei raschem Weitererhitzen beginnt gegen 418°, wo die Schmelze noch trüb ist, starke Blasenentwicklung; beim Einbringen bei 460° sofort eine klare, gelbe Schmelze. Das mikrokrystalline Produkt wird wohl p-Quinqui-dibenzyl als Hauptbestandteil enthalten. Ausbeute 0,2 g.

Ergebnis: Bei 97,5 %iger Bromabspaltung betrug die Rohausbeute aus 5 g Dibromdibenzyl 2,5 g, wovon auf Verkettungsprodukte (bromfreie und bromhaltige) 2,0 g kommen, d. s. 74 % der möglichen Ausbeute (2,7 g). Die erhaltenen nach Möglichkeit gereinigten Produkte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

F	Verbindung	M.-G. ber.	M.-G. gef.	Ausbeute in % der theoret., berechnet auf 100%ige Br-Absp.
52°	Dibenzyl $C_{14}H_{14}$	182	—	17,8
151°	p, p'-Di-phenyläthyl-diphenyl $C_{28}H_{26}$	362	378	17,4
240—273° (Hauptmenge gegen 250°)	unreines p-Ter-dibenzyl $C_{42}H_{38}$	542	565	17,0
ab 305° unter Zers.	vermutlich z. gr. T. p-Quaterdibenzyl $C_{56}H_{50}$	—	—	12,8
unter Zers. ab 365°	vermutlich z. gr. T. p-Quinquidibenzyl $C_{70}H_{62}$	—	—	7,5

Bei der Hydrierung von 4,4'-Dibromdibenzyl bei Siedetemperatur unter sonst gleichen Bedingungen wie bei vorliegendem Versuch betrug die Bromabspaltung nur 78 %.

Hydrierung von 4.4'-Dibrombenzophenon

5,39 g Substanz
0,65 g Hydrazinhydrat
10 g Katalysator
300 ccm Kalilauge.

2 Stunden bei 140° und 10 atü.
Bromabspaltung: 97,4 %.

Das Reaktionsgemiſch wurde heiß abgeſaugt und das Filtrat nach Abtrennen des beim Erkalten ausgeſchiedenen Produktes (F gegen 205°) ſtark eingeengt. Der ölige Rückſtand wurde mit Waſſer verſetzt und das alkaliſch-wäßrige Gemiſch nach Beſtimmung der Bromabſpaltung ausgeäthert, dann mit Schwefelſäure angeſäuert und nochmal mit Äther extrahiert.

Der letzte Ätherauszug (getrocknet mit $CaCl_2$) hinterließ beim Eindampfen einen öligen, nach dem Trocknen im Exſikkator halbfeſten Rückſtand (F 100—280°; 50 mg = 1,7%), der ſich zum größten Teil in verdünntem Ammoniak löſte und beim Anſäuern wieder ausgefällt wurde, alſo hauptſächlich aus Carbonſäuren beſtand; er wurde nicht näher unterſucht.

Im erſten Ätherauszug (getrocknet mit KOH) waren 1,1 g eines gelblichen ſtickſtoffreien Öles enthalten. Dasſelbe wurde zunächſt 24 Stunden in einer Miſchung Eiseſſig- konz. Schwefelſäure (9 : 2), dann das durch Verdünnen mit Waſſer, Alkaliſchmachen und Ausäthern iſolierte Reaktionsprodukt einige Stunden in methanoliſcher Kalilauge (1 g KOH : 4 ccm CH_3OH) ſtehen gelaſſen, die Löſung des wieder durch Ausäthern abgetrennten Reaktionsproduktes in Eiseſſig mit einer geſättigten wäßrigen Chromſäurelöſung verſetzt und 6 Stunden auf dem Waſſerbad erwärmt[1]). Durch das mit Waſſer verdünnte Reaktionsgemiſch wurde Waſſerdampf geblaſen (1. Waſſerdampf-Deſtillat).

Aus dem im Ätherauszug des alkaliſch gemachten Deſtillates enthaltenen Öl wurde das Benzophenon als Phenylhydrazon in einer Menge von 0,49 g iſoliert[2]). Die Prüfung des aus der Mutterlauge des Phenylhydrazons erhaltenen Öles auf Methoxylgehalt (nach Zeiſel) verlief negativ. Das aus dem jodwaſſerſtoff-

1) Daß durch eine derartige Behandlung, wodurch ſich Dibenzhydryläther, $(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$, über die Zwiſchenſtufe des Benzhydrolacetates (Nef, Ann. 298, 234) und des Benzhydrols in Benzophenon (Linnenmann, Ann. 133, 20 u. 9) überführen läßt, aus den neben Benzophenon und Dibenzophenon beim Umkryſtalliſieren des Oeles anfallenden öligen und harzigen Fraktionen eine weitere Menge dieſer beiden Ketone und in geringer Ausbeute auch eine über 300° ſchmelzende Verbindung (vermutlich Terbenzophenon) erhalten wird, war in einem Vorverſuch, bei dem eine geringe Menge einer bei 110° ſchmelzenden Subſtanz, höchſtwahrſcheinlich Dibenzhydryläther (F 110°; Beilſt., 4. Aufl. VI, 679), iſoliert worden war, feſtgeſtellt worden.

2) Nach E. Fiſcher, Ber. 17, 576.

ſaurem Reaktionsgemiſch nach Alkaliſchmachen durch Ausäthern abgetrennte Öl wurde 3 Stunden in methanoliſcher Kalilauge ſtehen gelaſſen, dann in Eiseſſig mit wäßriger Chromſäurelöſung 2 Stunden gekocht und das Reaktionsgemiſch einer Waſſerdampf-Deſtillation unterworfen. Aus dem ohne Rückſtand überdeſtillierten und dem alkaliſch gemachten Deſtillat durch Ausäthern entzogenen Öl wurden weitere 0,18 g Benzophenon-phenylhydrazon gewonnen. Ausbeute an Benzophenon-phenylhydrazon (F 135°) 0,67 g, entſprechend 0,45 g Benzophenon (= 15,7% der berechneten Menge).

Die beim Erkalten der Hydrierungsflüſſigkeit ausgeſchiedene Fraktion und die dem Katalyſator durch Auskochen mit 2 × 100 ccm Benzol entzogenen Anteile (zuſammen 0,46 g) ſowie der bei der erſten Waſſerdampf-Deſtillation angefallene Rückſtand (0,31 g) gingen gegen 205—212° in trübe Schmelzen über. Dieſe Fraktionen wurden gereinigt durch Umkryſtalliſieren aus Benzol und Benzol-Alkohol und lieferten neben 40 mg eines ſchwerer löslichen Produktes (F 305—315°) 0,65 g p,p'-Dibenzoyl-diphenyl[1]) (Dibenzophenon) vom F 214°; weitere 30 mg dieſer Verbindung wurden aus den erſten Nitrobenzolauszügen gewonnen, ſo daß die Ausbeute etwa 24% betrug.

Der Katalyſator wurde folgendermaßen mit Nitrobenzol ausgekocht.

3 × 75 ccm je 15 Minuten,
60 ccm 30 Minuten,
3 × 60 ccm je 60 Minuten.

Die drei erſten Nitrobenzolauszüge wurden vereinigt. Nach Abtrennen des ausgeſchiedenen gelblichen Produktes (Sintern gegen 300°, F 330—350°, bromhaltig, ſtickſtofffrei, 0,70 g) wurde die Löſung eingeengt und der Reſt des Löſungsmittels durch Waſſerdampf-Deſtillation entfernt. Der dunkelbraune Rückſtand (Sintern gegen 200°, F 250—280°, 75 mg) wurde mit einigen Kubikzentimetern Benzol ausgekocht. Aus dem Benzolauszug wurden 30 mg Dibenzophenon erhalten. Der ungelöſte Teil ging ab 300° in eine dunkle Schmelze über; er wurde zuſammen mit dem beim Umkryſtalliſieren der hauptſächlich aus Dibenzophenon beſtehenden Fraktionen in einer Menge von 40 mg erhaltenen

1) F 216° bzw. 218° (Beilſt., 4. Aufl. VII, 840).

Produkt vom F 305—315° einige Male aus o-Dichlorbenzol umkryſtalliſiert: F 310—315° (60 mg).

Die Fraktion vom F 330—350° wurde in 100 ccm heißem Nitrobenzol gelöſt, die Löſung auf 100° abkühlen laſſen und das Ausgeſchiedene unter Verwendung eines Heiztrichters abfiltriert. Das beim Erkalten des Filtrates auskryſtalliſierte Produkt (faſt farblos, kryſtalliniſch, bromhaltig, Erweichen 308°, F 310—313°, 0,31 g) wurde nochmal in 15 ccm Nitrobenzol gelöſt, die Löſung in kochendes Waſſer geſtellt und das Ausgeſchiedene mit dem Heiztrichter abfiltriert. Doch unterſchied ſich der zunächſt auskryſtalliſierte von dem nach Abkühlen des Filtrates auf Zimmertemperatur ausgeſchiedenen Teil faſt nicht: F 312—315° bzw. 311—314°.

Eine Probe der Fraktion vom F 312 -315° wurde einige Stunden mit Phenylhydrazin auf 130° erwärmt. Hierauf wurde die klare rotbraune Löſung mit viel Methanol verſetzt; der dabei ausgefallene gelbe, flockige Niederſchlag, der mit verdünnter Eſſigſäure und Methanol ausgewaſchen wurde, erweichte ab 160° zu einem rotbraunen Harz. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ſehr ſchwer in Alkohol und Petroläther (Kp 74°); ſtark ſtickſtoffhaltig. Es konnte daraus kein kryſtalliſiertes Produkt iſoliert werden.

Da ſich nach längerem Erhitzen des bei 312—315° ſchmelzenden Produktes im Kupferblock auf 360° im herausragenden Teil des Röhrchens ein farbloſes Kryſtalliſat abgeſetzt hatte [1]), wurde eine Probe durch Erhitzen im Vakuum unter Benutzung einer einſtufigen Pfeifferſchen Röntgenpumpe zu reinigen verſucht, wie es bereits Mathauſer bei der Trennung der höhermolekularen Hydrierungsprodukte von p-Dibrombenzol mit Erfolg getan hatte [2]).

Ausführung:

Etwa 0,1 g Subſtanz wurden in einem 8 mm weiten Glasrohr in einem elektriſchen Röhrenofen 4 Stunden lang auf 380° unter einem Druck von 1 mm Hg erhitzt. Das in den kühleren

1) Bei längerem Erhitzen der Subſtanz auf 300° wird kein Sublimat erhalten, ſo daß hier alſo kein Sublimieren im engeren Sinne vorliegt; vgl. hierzu: Houben, Methoden der org. Chemie, 3. Aufl. I, S. 664.

2) Vgl. Buſch u. Weber, Journ. f. pr. Chem. N. F. 146, 28 (1936).

Teil des Rohres gelangte Kryſtalliſat war an einigen Stellen unterteilt. Nur eine Fraktion beſtand aus einer größeren Menge (30 mg) eines perlmutterglänzenden Produktes, das nach nochmaligem Sublimieren und Umkryſtalliſieren aus o-Dichlorbenzol bei 326—327,5° ſchmolz, jedoch immer noch ſchwach bromhaltig war. Ein großer Teil hatte ſich beim Erhitzen im Vakuum zerſetzt, der Rückſtand war ein dunkles, ſprödes Harz.

Die Subſtanz vom F 326—327,5° iſt bei Siedetemperatur ziemlich leicht löslich in Nitro- und o-Dichlorbenzol, ſehr ſchwer in Pyridin, Xylol, Benzol und Chloroform, faſt unlöslich in Alkohol und Äther. Eine Mol.-Gew.-Beſtimmung konnte wegen der Schwerlöslichkeit nicht ausgeführt werden. Vermutlich liegt hier das p-Terbenzophenon vor. Daß die Verbindung Carbonylgruppen enthält, geht aus ihrer Kondenſationsfähigkeit mit Phenylhydrazin hervor, wie ſie ſchon oben mit der bei 312—315° ſchmelzenden Fraktion nachgewieſen wurde.

In dem Filtrat der Fraktion von F 310—313° war eine geringe Menge eines ab 275° in eine dunkle Schmelze übergehenden Produktes enthalten.

Das von der Löſung der Fraktion vom F 330—350° in 100 ccm Nitrobenzol beim Abkühlen bis 100° Ausgeſchiedene wurde nochmal aus 50 ccm Nitrobenzol umkryſtalliſiert (Erw. 345°, F 355—363°, bromhaltig; 0,35 g), dann einige Stunden mit ſiedendem Xylol extrahiert, wobei ſich die Subſtanz in einem in den Kolben gehängten Faltenfilter befand.

Der Extraktionsrückſtand (0,3 g) ſintert und wird braun bei 350°, erweicht bei 358° und ſchmilzt bei 365 — etwa 375° (die obere Grenze läßt ſich wegen der Dunkelfärbung der Schmelze nicht genau angeben). Beim Einbringen bei 368° geht die Subſtanz unter ſchwacher Blaſenentwicklung in eine klare Schmelze über.

Da eine weitere Reinigung durch Umkryſtalliſieren nicht möglich ſchien, wurden auch von dieſer Fraktion 0,15 g im Vakuum (1 mm Hg) auf 400° erhitzt. Der größte Teil zerſetzte ſich aber und ging in ein dunkelbraunes, ſprödes Harz über, das ſich nicht mehr in Nitrobenzol löſte. Nur eine minimale Menge war in den kühleren Teil des Rohres gelangt. Die Hauptfraktion beſtand aus etwa 10 mg einer bei 380-390°, nach dem

Umkryſtalliſieren aus Nitrobenzol bei 387—394° ſchmelzenden farbloſen, kryſtalliniſchen, bromhaltigen Subſtanz, die im Ausſehen vollkommen dem bei 326—327,5° ſchmelzenden Produkt gleicht.

Ein Miſchſchmelzpunkt des Ausgangsmaterials (F 365— etwa 375°) mit dieſer Subſtanz (F 387—394°) zeigte keine Depreſſion. Demnach iſt letztere nicht etwa nur eine mengenmäßig unbedeutende, ſublimierbare Beimengung des erſteren, ſondern ſtellt eine gereinigte Stufe dieſer Fraktion vor. Da ſie noch ſchwerer löslich iſt wie das Produkt vom F 326—327,5°, konnte ebenfalls keine Mol.-Gew.-Beſtimmung ausgeführt werden. Höchſtwahrſcheinlich handelt es ſich hier um p-Quaterbenzophenon, das durch Spuren bromhaltiger Verkettungsprodukte verunreinigt iſt.

Durch längeres Erwärmen einer Probe der Fraktion vom F 365— etwa 375° mit Phenylhydrazin auf 140° wurde ein bei 170° erweichendes Produkt erhalten, das wie das Kondenſationsprodukt der Subſtanz vom F 326—337,5° gelb und amorph war und eine ganz ähnliche Löslichkeit zeigte.

Aus dem Xylolauszug der Fraktion vom F 355—363° hatten ſich 35 mg eines bei 330° erweichenden und bei 332—338° ſchmelzenden, bromhaltigen Produktes abgeſchieden. Daraus wurde durch fraktioniertes Umkryſtalliſieren aus o-Dichlorbenzol noch eine minimale Menge der bei 310—313° ſchmelzenden Fraktion gewonnen. Der ſchwerer lösliche Teil verflüſſigte ſich ab 355°.

Die 4 nächſten Nitrobenzolauszüge vom Katalyſator (je 60 ccm) enthielten im ganzen 50 mg eines wohl durch adſorbiertes Pd dunkelgrau gefärbten, bromhaltigen Produktes, das beim Erhitzen über 300° unter ſtarkem Sintern allmählich ſchwarzgrau wurde und erſt bei 410° z. T. ſchmolz. Es wurde einige Male aus Nitrobenzol, umkryſtalliſiert, ohne daß eine nennenswerte Änderung des Schmelzpunkts erzielt wurde; die Probe auf Stickſtoff fiel negativ aus. Der Miſchſchmelzpunkt des Produktes vom F 387—394° mit dem vorliegenden zeigte eine deutliche Depreſſion.

Der Katalyſator, der nach dem Herauslöſen des Calciumkarbonates noch 0,285 g (50 mg) Pd) wog, wurde in einem in den Kolben gehängten Faltenfilter 6 Stunden mit ſiedendem Nitrobenzol extrahiert. Die Ausbeute war 30 mg eines dunkelgrauen Produktes, das gegen 400° ſchwarz wird und noch nicht

geſchmolzen iſt bei 450°, dagegen beim Einbringen bei 440° unter Aufſchäumen in eine kohlſchwarze Schmelze übergeht.

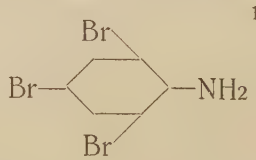
Ergebnis:

Bei der Hydrierung von 4,4'-Dibrombenzophenon wurden bei 97,5%iger Bromabſpaltung außer einer geringen Menge eines nicht näher unterſuchten Carbonſäuregemiſches (F 100—280°; 1,7%) die in folgender Tabelle zuſammengeſtellten Produkte erhalten:

F des reinen bzw. nach Möglichkeit gereinigten Produktes	Verbindung	F des Prod., auf das ſich die angegebene Ausbeute bezieht	Ausbeute in % der theoretiſchen
137°	Benzophenon, iſoliert als Phenylhydrazon	135°	16
216°	p-Dibenzophenon	214°	24
326—327,5°	vermutlich p-Terbenzophenon	310—313°	13
387—394°	vermutlich p-Quaterbenzophenon	365—375°	11
—	—	Über 400°, Zerſetzung beginnt ſchon viel früher	3

Nach der Gewichtsdifferenz zwiſchen dem palladiumhaltigen Extraktionsrückſtand und dem verwendeten Palladium waren in erſterem noch ſehr ſchwer lösliche Verkettungsprodukte in einer Menge von etwa 7% der möglichen Ausbeute enthalten. Aus der Rohausbeute an Dibenzophenon und den ſchwerer löslichen Verkettungsprodukten (einſchließlich dem vom Palladium nicht getrennten Teil) berechnet ſich für 100%ige Bromabſpaltung eine 63%ige Ausbeute an Verkettungsprodukten.

Hydrierung von 2,4, 6-Tribromanilin.



[1]

1) Darſt. nach Silberſtein, Journ. f. pr. Chem. (2) 27, 101.

12,32 g Substanz	1 3/4 Stunden bei 140° u. 10 atü.
3,5 g Hydrazinhydrat	Bromabspaltung quantitativ.
10 g Katalysator	
300 ccm Kalilauge	
5 ccm Wasser.	

Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten abfiltriert und der Katalysator mit kaltem Methanol nachgewaschen. Das mit dem Waschalkohol vereinigte Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert, das Filtrat von dem dabei entstandenen Niederschlag (hauptsächlich Kaliumsulfat) bis auf 50 ccm eingeengt und mit dem Katalysatorwaschwasser vereinigt. Mit dieser Lösung wurde der oben erhaltene Sulfat-Niederschlag versetzt, wobei der größte Teil in Lösung ging. Ohne den nicht gelösten Rest abzutrennen, wurde die Lösung mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt, nach der Bestimmung der Bromabspaltung bis auf 100 ccm eingeengt und abfiltriert. Der Filterrückstand (Frakt. I) ging beim Behandeln mit starker Kalilauge und Äther bis auf eine geringe Menge schmutzigbrauner Flocken in Lösung. Aus dem beim Abdestillieren des Äthers erhaltenen Rückstand (70 mg) konnten durch Umkristallisieren aus verdünntem Methanol 35 mg durch Erwärmen auf 110° von Kristallwasser befreiten Benzidins vom F 124—125°[1]) isoliert werden.

Durch das mit Kalilauge alkalisch gemachte Filtrat vom Benzidinsulfat (Fraktion I) wurde 1/2 Stunde lang Wasserdampf geblasen. Das dem Wasserdampfdestillat durch Ausäthern entzogene Öl wurde mit alkoholischer Salzsäure versetzt, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und der Rückstand über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet: F 188—194°; 1,0 g. Nach dem Fällen aus seiner alkoholischen Lösung mit absol. Äther schmolz das Hydrochlorid bei 191—193°. Ein Mischschmelzpunkt mit Anilinhydrochlorid (F 194°) zeigte keine Depression. Ausbeute 0,9 g, entsprechend 0,65 g Anilin = 19,4% der möglichen Ausbeute.

Der bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene, nach dem Erkalten zu einem gelbbraunen, spröden Harz erstarrte Teil wurde zur Entfernung von eingeschlossenem Kaliumsulfat nochmal in Salzsäure gelöst (Lösung braungelb) und mit Ammoniak

1) F des kristallwasserfreien Benzidins: 127° (Beilst., 4. Aufl. XIII, 214).

gefällt. Der amorphe Niederſchlag (Fraktion II), der nach dem Trocknen im Vakuumexſikkator über Chlorcalcium 1,5 g wog, wurde mit 75 ccm Alkokol ausgekocht. Der Rückſtand wurde mit 50 ccm Chloroform digeriert, wobei bis auf eine geringe Menge alles in Löſung ging. Nachdem die auf etwa 10 ccm eingeengte rotbraune Chloroformlöſung nach dem Erkalten nur wenig in Form von Flocken ausgeſchieden hatte, wurde ſie nach dem Abfiltrieren mit 50 ccm Alkohol verſetzt. Das Filtrat von der flockigen Fällung (Prod. II a) hinterließ beim Verdunſten ein klebriges Produkt (II b). Der Alkoholauszug von Fraktion II wurde auf etwa 15 ccm eingeengt. Das Filtrat vom ausgeſchiedenen Gerinnſel (II c) lieferte beim Verdunſten ein zähes Harz (II d). Mit Ausnahme von II a wurden die erhaltenen Produkte aus ihren ſalzſauren Löſungen (gelb bis braunrot mit ſchwacher, blauer Fluoreszenz) mit Ammoniak gefällt, wobei ſie als flockige, zunächſt farbloſe, beim Abſaugen ſich grau färbende Niederſchläge anfielen. Sie erweichen beim Erhitzen zu dunklen Harzen, die erſt bei viel höheren Temperaturen in dünnflüſſige, von feinen Blaſen durchſetzte, beim Erkalten glaſig erſtarrende Schmelzen übergehen. Trotz vieler Verſuche konnten aus dieſen Fraktionen keine kryſtallinen Subſtanzen iſoliert werden. Ihre Erweichungstemperaturen und die Ausbeuten ſowie die Daten der mit je 4 ccm = 6,36 g Chloroform ($K_{eb} = 38{,}8$) unter Benutzung eines Riecheſchen Apparates[1]) ausgeführten Mol.-Gew.-Beſtimmungen — die Raſtſche Methode ließ ſich wegen der Schwerlöslichkeit der Produkte in Campher nicht anwenden — ſind aus folgender Tabelle erſichtlich.

Prod.	Erweichen	Daten der M.-G.-Beſt.			Ausbeute in	
		mg Subſt.	△ in 10^{-3} Grad	Gef. M.-G.	g	% d. Th.
II d	70°	20,38	42	296	0,43	12,8
II c	100°	23,39	43	332	0,21	6,3
II b	120°	26,92	46	357	0,39	11,6
II a	170°	22,07	43	313	0,38	11,3

1) Vgl. Ber. 59, 2181 (1926).

Ber. M.-G. für Ter-aminophenyl $C_{18}H_{17}N_3$ = 275.
Ber. M.-G. für Quater-aminophenyl $C_{24}H_{22}N_4$ = 366.

Nach dieſen Ergebniſſen ſteigen alſo die Mol.-Gew. nicht in der Reihenfolge der Erweichungstemperaturen an, was aber nicht zu überraſchen braucht, da bei der Hydrierung von 2,4,6-Tribromanilin theoretiſch ſchon 7 verſchiedene Ter-aminophenyle entſtehen können.

N-Beſtimmungen:

II d (Erw. 70°): 4,158 mg Subſt.: 0,556 ccm N (21°, 737 mm)
Ber.: N für Ter-aminophenyl $C_{18}H_{17}N_3$ = 15,30 %
Gef.: N = 15,06 %.

II a (Erw. 170°): 4,326 mg Subſt.: 0,569 ccm N (20°,739 mm)
Gef.: N = 14,90 %.

(Anm.: Der N-Gehalt ſämtlicher theoretiſch möglicher Polyaminophenyle liegt zwiſchen den Grenzwerten 15,23 und 15,39 %, dem N-Gehalt von Aminophenyl und Aminophenylen ($NH_2 \cdot C_6H_3$:).

Der Katalyſator wurde mit verdünnter Salzſäure (1 Vol. konz. HCl : 2 Vol. Waſſer) erwärmt; der Rückſtand enthielt keine organiſche Subſtanz mehr. Die rotbraune, ſalzſaure Löſung wurde mit Ammoniak alkaliſch gemacht, der flockige Niederſchlag, der, beim Ausfällen faſt farblos, nach dem Abſaugen bläulichgrau gefärbt war, zur leichteren Entfernung des Calciumchlorids nochmal aus ſeiner zum Sieden erhitzten ſalzſauren Löſung mit Ammoniak gefällt und nach dem Abſaugen gründlich mit heißem Waſſer nachgewaſchen. Der getrocknete Niederſchlag (Frakt. III; 0,60 g) wurde zuſammen mit der geringen in Chloroform nicht gelöſten Menge von Fraktion II mit 50 ccm Chloroform ausgekocht, der Rückſtand in 20 ccm Pyridin gelöſt und die warme Löſung mit Methanol bis zur ſchwachen Trübung verſetzt. Da ſich aber nach dem Erkalten nur ſehr wenig ausgeſchieden hatte, wurde der auf dem Waſſerbad erwärmten Löſung noch das gleiche Volumen ſiedendes Methanol zugegeben. Das Filtrat von dem nach dem Erkalten ausgeſchiedenen Produkt (III a: Erweichen 305°; 0,11 g = 3,3 % d. Th.) wurde noch zweimal in der gleichen Weiſe mit Methanol verſetzt; die dabei erhaltenen Fraktionen waren aber nicht verſchieden (III b: Erw. 285°; 0,19 g = 5,7 %). Die Mutterlauge, die auf weiteren Zuſatz von Methanol keine Fällung mehr gab, wurde ſtark eingeengt und der

noch darin gelöste Teil mit Wasser zur Abscheidung gebracht (III c: Erw. 260°; 0,26 g = 7,7%). Das beim Abdestillieren des Chloroformauszuges von Frakt. III zurückgebliebene Gerinnsel wurde nochmal aus seiner salzsauren Lösung mit Ammoniak gefällt (III d: Erw. 210°; 40 mg = 1,2%). Die vier aus Prod. III erhaltenen Fraktionen sind amorphe Substanzen, die beim langsamen Verdunsten ihrer Pyridinlösungen über konz. Schwefelsäure als dunkelbraune, spröde Harze zurückbleiben. Als ihre Erweichungstemperaturen sind die niedrigsten Temperaturen angegeben, bei denen sie beim Einbringen in den Schmelzpunktsblock sofort erweichen. Einige Zeit auf diese Temperaturen erhitzt, werden sie dunkel und verkohlen beim weiteren Ansteigen der Temperaturen vollständig. Wenn man sie bei entsprechend hoher Temperatur einbringt, gehen sie unter starker Blasenentwicklung in dunkle, zähe Schmelzen über, z. B. III a bei 350°, III b bei 330°.

Sie sind leicht löslich in Pyridin, sehr schwer in den niedrig siedenden Lösungsmitteln und geschmolzenem Campher. Da mit Pyridin kein konstanter Siedepunkt zu erreichen war, mußte auf Mol.-Gew.-Bestimmungen verzichtet werden. Die Produkte sind löslich in verdünnter Schwefelsäure. Von verdünnter Essigsäure (1 Vol. Eisessig: 6 Vol. Wasser) werden sie nicht gelöst, sind also sehr schwache Basen.

Eine Analyse von III d (Erw. 210°) hatte folgendes Ergebnis:

3,668 mg Subst.: 0,459 ccm N (20°, 733 mm)

4,755 mg Subst.: 13,235 mg CO_2, 2,504 mg H_2O.

Ber. für Poly-aminophenyle:	Gef.:
78,21—79,08% C	75,91% C
6,57— 5,54% H	5,89% H
15,23—15,39% N	14,06% N
	95,86%.

Demnach enthält die Substanz etwa 4% Sauerstoff.

Noch geringer ist, wie eine N-Bestimmung von III c ergab, der N-Gehalt der schwerer löslichen Fraktionen von III:

3,419 mg Subst.: 0,376 ccm N (21°, 734 mm)

Gef.: N = 12,33%.

Die Versuche, die aus II und III erhaltenen Fraktionen in kristallinische Salze überzuführen, verliefen negativ. Die Lösungen

der Baſen in verdünnten Mineralſäuren geben mit Oxydationsmitteln dunkelgefärbte Niederſchläge, z. B. mit Bichromat einen ſchwarzen und mit Hypochlorid einen dunkelbraunroten ſchon in der Kälte, mit Eiſenchlorid einen ebenfalls ſchwarzen beim Erwärmen; in der Kälte tritt mit Eiſenchloridlöſung keine Reaktion ein.

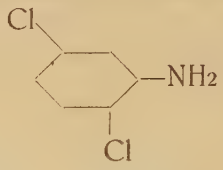
Durch ſalpetrige Säure werden die mineralſauren Löſungen der Baſen rot gefärbt. Dieſe Reaktion iſt ſo empfindlich, daß ſich mit mäßig konzentrierten Löſungen Spuren von ſalpetriger Säure nachweiſen laſſen. Mit überſchüſſiger ſalpetriger Säure entſteht eine mehr braunrote Färbung. Die Tiefe der Rotfärbung nimmt mit der Schwerlöslichkeit der Baſen zu; die am leichteſten lösliche Fraktion gibt nur eine Gelbrotfärbung. Die diazotierten Salzlöſungen ſcheiden beim Erwärmen unter Stickſtoffentwicklung ein braunſchwarzes, in Lauge unlösliches Produkt aus. Beim Verſetzen mit Lauge ſchlägt ihre Farbe nach Gelbrot bzw. Gelb um. Mit alkaliſchen β-Naphtollöſungen geben ſie unter Stickſtoffentwicklung rotbraune Niederſchläge, die in Alkohol ſehr ſchwer löslich ſind und ſich mit dunkelroter Farbe leicht in Chloroform und Pyridin, etwas ſchwerer in Benzol und mit tiefblauvioletter in konz. Schwefelſäure löſen.

Ergebnis: Aus 12,3 g Tribromanilin wurden bei 100%iger Bromabſpaltung insgeſamt 2,17 g Verkettungsprodukte, d. s. 64,6% der möglichen Ausbeute, erhalten. Mit Ausnahme von ſehr wenig Benzidin (35 mg = 1%) konnten keine einheitlichen, kryſtalliniſchen Subſtanzen abgetrennt werden, ſondern nur folgende amorphe, mit ſteigender Erweichungstemperatur ſtärker ſauerſtoffhaltige Baſengemiſche:

Erweichen	70°	100°	120°	170°	210°	260°	285°	305°
Gef. M.-G.	296	332	357	313	—	—	—	—
Ausb. in % d. Th.	12,8	6,3	11,6	11,3	1,2	7,7	5,7	3,3

Bei der Hydrierung von 2,4,6-Tribromanilin bei Siedetemperatur unter ſonſt gleichen Bedingungen wie bei vorliegendem Verſuch wurde nur eine 58%ige Bromabſpaltung erreicht; in der Reaktionsflüſſigkeit war noch unverändertes Tribromanilin enthalten.

Hydrierung von 2,5-Dichloranilin.



10 g Subſtanz
2 g Hydrazinhydrat
10 g Katalyſator
100 ccm Kalilauge
10 ccm Waſſer
2½ Stunden bei 140° u. 10 atü.
Chlorabſpaltung: 9,4 %.

Die mit dem zum Nachwaſchen des Katalyſators verwendeten Methanol vereinigte Reaktionsflüſſigkeit wurde unter Benutzung eines Widmer-Aufſatzes eingeengt. Der Deſtillationsrückſtand lieferte beim Zugeben des Katalyſatorwaſchwaſſers ein farbloſes Kryſtalliſat, aus dem durch Umkryſtalliſieren aus Petroläther (Kp: 74°) 7,5 g 2,5-Dichloranilin (F 50°) zurückerhalten wurden. Im wäßrig-alkoholiſchen Filtrat ließ ſich Anilin durch die Chlorkalkreaktion nachweiſen.

Hydrierung von ſalzſaurem 1-Dimethylamino-3-chlorbutan

$$(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_3 + HCl$$ [1]).

1. 0,188 g Subſtanz
0,5 g Hydrazinhydrat
7 g Katalyſator
100 ccm 10 %ige äthylalkoholiſche Kalilauge
40 ccm Äthylalkohol
2½ Stunden bei Siedetemperatur.

1 Stunde nach Reaktionsbeginn wurden noch 2 g Katalyſator und 0,5 g Hydrazinhydrat zugegeben. Trotz der hier erfüllten Bedingungen der quantitativen Halogenbeſtimmung nach Buſch [2]) wurde das Chlor nur zu 59 % abgeſpalten.

2.) 0,51 g Subſtanz
0,8 g Hydrazinhydrat
10 g Katalyſator
100 cm 5%ige methylalkoliſche Kalilauge
3 Stunden bei 140° u. 10 atü.
Chlorabſpaltung: 94 %.

1) Mannich u. Margotte, Ber. 68, 274 (1935).
2) Angew. Chem. 38, 519, (1925).

Die abfiltrierte Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit Eisessig auf dem Wasserbad stark eingeengt, der Destillationsrückstand mit dem Katalysatorwaschwasser vereinigt und mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. Die Lösung wurde nach dem Bestimmen der Chlorabspaltung mit Salzsäure versetzt, auf 200 ccm eingeengt und nach dem Zusatz von viel Natriumhydroxyd ausgeäthert. Der mit Ätzkali getrocknete Ätherauszug (500 ccm) lieferte beim Abdestillieren ein Öl. Wegen der geringen Menge war keine Destillation möglich, weshalb versucht wurde, krystallisierte Salze zu erhalten.

Da als Reaktionsprodukte, deren Bildung auf die katalytische Wirkung des Palladiums zurückzuführen ist, 1-Dimethylaminobutan und Bis-1,6-dimethylamino-3,4-dimethylhexan

$$(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\cdot}{CH}\text{-}\underset{\cdot}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3 \qquad CH_3$$

zu erwarten waren, wurde eine Probe der ätherischen Lösung des Öles mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt, um das Pikrat des eventuell gebildeten Dimethylaminobutans, das in rotgelben, bei 98° schmelzenden, in kaltem Alkohol ziemlich schwerlöslichen Blättchen krystallisiert [1]), und vielleicht auch das des bisher in der Literatur nicht angegebenen Diamins abtrennen zu können. Es schied sich aber ein öliges Produkt aus, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde der Rückstand in möglichst wenig heißem Alkohol aufgenommen. Jedoch erwiesen sich die Krystalle, die sich beim Erkalten und Verdunsten der Lösung zusammen mit einem zähen, rotbraunen Öl ausschieden und von diesem durch Absaugen und nochmaliges Umkrystallisieren aus Äther getrennt wurden, als Pikrinsäure (F 120°) [2]). Das Öl schied sich beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung wieder als solches ab.

Von zwei weiteren Proben des aus dem Ätherauszug erhaltenen Oles wurde die Ätherlösung der einen mit alkoholischer Salzsäure, die der anderen mit Methyljodid versetzt, wobei sich die Lösungen nur trübten.

1) Braun, Ann. 382, 17.
2) F 122,5° (Beilst., 4. Aufl. VI, 265).

Dagegen ſchieden ſich bei einem Verſuch mit einer Löſung von Oxalſäure in Äther kleine Nadeln aus, die ſich bei weiterem Zuſatz von Oxalſäurelöſung wieder löſten.

Es wurde nun die Ätherlöſung der Hauptmenge des Öles mit wenig in abſolutem Äther gelöſter Oxalſäure verſetzt, wobei ſich in der zunächſt nur ſtark getrübten Löſung nach einigem Stehen ein voluminöſer, aus feinen, farbloſen Nadeln beſtehender Niederſchlag abſetzte. Daraufhin wurde noch mehr Oxalſäurelöſung vorſichtig zugegeben, bis eine weitere Fällung in der überſtehenden Flüſſigkeit ausblieb.

Das erhaltene, ſchwach chlorhaltige Produkt ſchmilzt bei 77—80° (Erw. 68°) und iſt äußerſt hygroſkopiſch.

Eine Stickſtoffbeſtimmung hatte folgendes Ergebnis:

4,412 mg Subſt.: 0,240 ccm N (22°, 741 mm)

Gef. N 6,14%.

Abgesehen davon, daß das Salz in überſchüſſiger ätheriſcher Oxalſäurelöſung löslich iſt und deshalb wahrſcheinlich ein neutrales Oxalat vorliegt, iſt der gefundene Stickſtoffgehalt ſchon für das ſaure Oxalat des Dimethylaminobutans und des Bis-dimethylamino-dimethylhexans (ber. N = 7,33 bzw. 7,37%) viel zu niedrig; von dieſen beiden Baſen kann die erſte ja auch ſchon deswegen an der Zuſammenſetzung des öligen Reaktionsproduktes nicht maßgeblich beteiligt ſein, weil aus dieſem kein kryſtalliſiertes Pikrat gewonnen werden konnte. Aber auch das beim Erhitzen von 1-Dimethyl-amino-3-chlorbutan mit der doppelten Menge äthylalkoholiſcher Kalilauge (50%ig) auf 150° [1]) entſtehende 1-Dimethylamino-butanol-(3) $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ [2]) kommt als Baſe des unterſuchten Salzes nicht in Betracht, da ſchon ihr ſaures Oxalat 0,52% Stickſtoff mehr enthält, wie die Analyſe ergab.

1) Margotte, Diſſ. Berlin 1930, S. 14.

2) Ber. d. Pharm. Geſ., Bd. 37, 590 (1927).

Vorliegende Arbeit wurde im Inſtitut für angewandte Chemie der Univerſität Erlangen ausgeführt.

Zum Schluſſe möchte ich auch an dieſer Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat Profeſſor Dr. M. Buſch

für die Unterſtützungen, die er mir bei der Anfertigung der Arbeit in liebenswürdiger Weiſe zuteil werden ließ, meinen herzlichen Dank ausſprechen.

Lebenslauf.

Am 12. Auguſt 1909 wurde ich, Hans Zink, als Sohn des Bauern Georg Zink und ſeiner Ehefrau Margarete, geb. Jäger, in Rezelsdorf geboren. Nach fünfjährigem Beſuch der Volksſchule meines Heimatortes war ich vom Mai 1921 bis zur Ablegung der Reifeprüfung im Frühjahr 1930 Schüler des Gymnaſiums zu Erlangen. Im Sommer-Semeſter 1930 begann ich an der Univerſität Erlangen das Studium der Chemie. Im Juli 1933 legte ich das erſte, im Januar 1935 das zweite Verbandsexamen ab. Seitdem bin ich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beſchäftigt.